

S. Stammow
3.12.6.01

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Jc872 U.S. PTO
09/935987
08/23/01

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 100 41 901.1

Anmeldetag: 25. August 2000

Anmelder/Inhaber: H.C. Starck GmbH & Co KG, Goslar/DE

Bezeichnung: Kondensatoranode auf Basis Niob

IPC: H 02 G 9/042

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 12. Juni 2001
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Weihmayr

Kondensatoranode auf Basis Niob

Die vorliegende Erfindung betrifft Anoden für Elektrolytkondensatoren auf Basis
5 Niob sowie ein Verfahren zur Herstellung derartiger Anoden.

In der Literatur sind insbesondere die Erdsäuremetalle Niob und Tantal als Aus-
gangsmaterialien für die Herstellung derartiger Anoden und Kondensatoren be-
schrieben. Die Herstellung der Anoden erfolgt durch Versinterung feinteiliger Me-
tallopulver zur Erzeugung einer Struktur mit großer Oberfläche, Oxidation der Ober-
fläche des Sinterkörpers zur Erzeugung einer nichtleitenden Isolierschicht und
Aufbringen der Gegenelektrode in Form einer Schicht aus Mangandioxid oder eines
leitfähigen Polymeren.
10

15 Technische Bedeutung für die Kondensatorherstellung hat bisher lediglich Tantal-
pulver erlangt.

Die wesentlichen spezifischen Eigenschaften derartiger Kondensatoren werden durch
die spezifische Oberfläche, die Dicke der den Isolator bildenden Oxidschicht d und
20 die relative Dielektrizitätskonstante ϵ_r bestimmt. Damit berechnet sich die Kapazität
C wie folgt:

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \cdot \frac{A}{d} \quad (I)$$

25 wobei

$$\epsilon_0 = 0,885 \cdot 10^{-11} \text{ F/m} \quad (II)$$

30 dielektrische Feldkonstante und A die Kondensatoroberfläche bezeichnet.

Die isolierende Oxidschicht des Kondensators wird üblicherweise elektrolytisch durch Eintauchen der die Kondensatoranode bildenden Niob- bzw. Tantal-Sinterstruktur in einen Elektrolyten, üblicherweise verdünnte Phosphorsäure, und Anlegen eines elektrischen Feldes erzeugt. Die Dicke der Oxidschicht ist der Elektrolysespannung, die mit anfänglicher Strombegrenzung solange angelegt wird, bis der Elektrolysesstrom auf 0 abgefallen ist, direkt proportional. Üblicherweise wird die Oxidschicht bei einer solchen Elektrolysespannung ("Formierspannung") erzeugt, die dem 1,5- bis 4-fachen der vorgesehenen Betriebsspannung des Kondensators entspricht.

10

Die relative Dielektrizitätskonstante für Tantalpentoxid wird üblicherweise mit 27, die von Niobpentoxid üblicherweise mit 41 angegeben. Das Dickenwachstum der Oxidschicht bei der Formierung liegt für Tantal bei etwa 2 nm/V Formierspannung, für Niob bei etwa 3,7 nm/V, so dass die größere relative Dielektrizitätskonstante des Niobs durch die größere Dicke der Oxidschicht bei gleicher Formierspannung kompensiert wird.

Die Miniaturisierung der Kondensatoren erfolgt über eine Vergrößerung der spezifischen Oberfläche, in dem für die Erzeugung der Sinterstruktur feinere Pulver eingesetzt werden und die Sintertemperatur herabgesetzt wird.

Aufgrund der erforderlichen Dicke der isolierenden Oxidschicht sind der Miniaturisierung der Kondensatoren, d.h. der Erhöhung der spezischen Kapazität Grenzen gesetzt, da innerhalb der oxidierten Sinterstruktur noch eine ausreichende leitende Phase zur Stromleitung und Begrenzung der entstehenden ohmschen Wärme vorhanden sein muss. Mit zunehmender Miniaturisierung der Kondensatoren steigt damit die Neigung zur Oxidation. Dies gilt insbesondere für Niob-Kondensatoren, die im Vergleich zu Tantalkondensatoren eine dickere isolierende Oxidschicht bei gleicher Formierspannung erfordern.

30

Es wurde nun gefunden, dass die Kondensatoreigenschaften vorteilhaft beeinflusst werden, wenn bei der Formierung ein Elektrolyt eingesetzt wird, der ein mehrzähniges organisches Säureanion enthält, welches mit Niob stabile Komplexe ausbildet. Geeignete organische Säuren für den Einsatz im Formierelektrolyten sind
5 z.B.: Oxalsäure, Milchsäure, Zitronensäure, Weinsäure, Phthalsäure, bevorzugtes Säureanion ist das Anion der Oxalsäure.

Der Elektrolyt kann die organische Säure in wässriger Lösung enthalten. Bevorzugt wird ein wasserlösliches Salz der organischen Säure eingesetzt. Als Kationen geeignet sind solche, die die Oxidschicht nicht negativ beeinflussen, und deren Komplexbildungskonstante mit dem entsprechenden Säureanion niedriger ist als die von Niob mit diesem Säureanion, so daß ein Austausch von Niobionen durch die entsprechenden Metallionen stattfinden kann. Bevorzugt sind Kationen, die bei Ihrem Einbau in die Oxidschicht die Kondensatoreigenschaften positiv beeinflussen. Ein
15 besonders bevorzugtes Kation ist Tantal.

Insbesondere bevorzugt als Formierelektrolyt ist eine wässrige Lösung von Tantaloxalat. Die Erfindung wird nachfolgend ohne Beschränkung der Allgemeinheit am Beispiel des Tantaloxalates beschrieben.

20 Durch das erfindungsgemäße Formerverfahren werden Kondensatoren mit gegenüber der üblichen Formierung in verdünnter Phosphorsäure um bis zu 50 % erhöhte Kapazität erzielt. Der spezifische Leckstrom liegt unterhalb $0,5 \text{ nA}/\mu\text{FV}$.

25 Es wurde gefunden, daß die kapazitätserhöhende Wirkung um so größer ist, je höher die Leitfähigkeit des Elektrolyten bei der Formierung ist.

Die Elektrolytkonzentration wird vorzugsweise so eingestellt, dass die Leitfähigkeit des Elektrolyten zwischen 1,5 und 25 mS/cm, besonders bevorzugt 5 bis 20 mS/cm,
30 insbesondere bevorzugt 8 bis 18 mS/cm, aufweist.

Bei der Formierung ist es vorteilhaft, den Formierstrom anfänglich auf 30 bis 150 mA/m² Anodenfläche zu begrenzen. Dabei werden vorzugsweise bei Elektrolyten mit niedrigerer Leitfähigkeit auf niedrigere Werte begrenzte Formierströme eingesetzt. Im Falle höherer Leitfähigkeit des Elektrolyten können Formierströme im 5 oberen Bereich eingesetzt werden.

Der erfindungsgemäße kapazitätserhöhende Effekt wird auf einen spezifischen Abtrag von Niob von der Anodenstruktur während der Formierung zurückgeführt. Nach der Formierung werden in dem Formierelektrolyten Niobgehalte im Bereich von einigen Gew.-% der eingesetzten Anodenstruktur gefunden. Typischerweise beträgt die Niobauflösung während der Formierung 3 bis 5 Gew.-%, in einigen Fällen sogar bis zu 10 Gew.-% der Anodenstruktur. Offenbar erfolgt der Abtrag spezifisch derart, daß die effektive Kondensatorfläche gegenüber der Formierung in verdünnter Phosphorsäure vergrößert wird. Bei der üblichen Formierung in 15 Phosphorsäure werden aufgrund der Volumenvergrößerung durch Ausbildung der Oxidschicht Poren verschlossen bzw. verstopft, so daß die effektive Kondensatoroberfläche reduziert wird. Offenbar greift das organische Säureanion gerade an solchen Oberflächenbereichen an, die besonders enge Porenkanäle begrenzen.

20 Ein weiterer vorteilhafter Effekt der Erfindung besteht darin, daß die Oxidschicht zweischichtig ausgebildet wird: einer äußeren, die Isolatorschicht bildenden Pentoxidschicht und einer inneren, zwischen Pentoxidschicht und Metallkern liegenden, leitfähigen Suboxidschicht. REM-Aufnahmen von Bruchflächen gebrochenen formierten Anoden lassen sehr dicke Oxidschichten erkennen, die einem Schichtdickenwachstum von 5 nm/V Formierspannung oder mehr entsprechen, wobei teilweise nur ein verschwindend kleiner Metallkern eingeschlossen ist. Unter dem Lichtmikroskop ist anhand von Farbunterschieden (violett-grün) erkennbar, daß die Oxidschicht aus zwei benachbarten Teilschichten besteht. Die Suboxidschicht wirkt als Barriere für die Sauerstoffdiffusion aus der Pentoxidschicht 25 und trägt damit zur Langzeitstabilität der Anode bei.

Ein weiterer Vorteil der Erfindung besteht darin, daß das Kation der Elektrolytlösung in geringem Umfang auf der Anodenoberfläche abgeschieden wird und während der Oxidation aufgrund der Diffusionskinetik in Konkurrenz mit der Diffusion von Sauerstoff in die Anode und von Niob zur Anodenoberfläche stabilisierend in die 5 Oxidschicht eingebaut wird. So ist Tantal, das keine stabilen Suboxide bildet, geeignet, die Pentoxidschicht zu stabilisieren. Da Niob im Vergleich zu Tantal die höhere Platzwechselwahrscheinlichkeit besitzt (s. z.B. J. Perriere, J. Siejka, *J. Electrochem. Soc.* 1983; 130(6), 1260-1273), ist das Niob während der Oxidation in der Lage, oberflächlich aufgebrachtes Tantal „zu überspringen“, so daß das Tantal innerhalb der wachsenden Oxidschicht scheinbar nach innen wandert. Es reichert sich an der Innenseite der Pentoxidschicht an und stabilisiert diese. In erfindungsgemäß formierten Anoden werden Tantalgehalte von 1500 bis 10000 ppm, überwiegend 3000 bis 6000 ppm bezogen auf die Anode gefunden, wobei das Tantal in der Pentoxidschicht konzentriert ist. Ein Teil des kapazitätserhöhenden Effektes 15 der vorliegenden Erfindung ist wahrscheinlich einem positiven Einfluß auf das Pentoxid-Schichtdickenwachstum und ggf. die Dielektrizitätskonstante zurückzuführen.

20 Gegenstand der Erfindung sind auch Anoden mit Sperrsicht für Kondensatoren auf Basis Niob, bestehend aus einem Niob-Metallkern, einer leitenden Niob-Suboxidschicht und einer dielektrischen Sperrsicht aus Niobpentoxid. Vorzugsweise weist die Niobsuboxidschicht eine Dicke von mindestens 30 nm, besonders bevorzugt mindestens 50 nm auf.

25 Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Anoden weisen eine Pentoxidsperrsicht mit einem Gehalt von 1500 bis 5000 ppm Tantal bezogen auf die Anode auf.

Beispiele

a) Herstellung von Niob-Pulver

5 Es wurde ein Niobpulver eingesetzt, welches nach einem veröffentlichten Vorschlag der Anmelderin (DE 198 31 280 A1) hergestellt wurde. Das Pulver wies folgende Gehalte an Fremdelementen (ppm) auf:

10	Mg:	230
	O:	15425
	H:	405
	N:	111
	C:	31
	Fe:	3
15	Cr:	2
	Ni:	2
	Ta:	78

Ferner wurden die folgenden physikalischen Eigenschaften bestimmt:

20	eine BET-Oberfläche von	4,61 m ² /g,
	eine FSSS-Teilchengröße von	4,2 µm,
	eine Schüttdichte von	17,9 g/inch ³ ,
	eine Fließfähigkeit von	21 s,

eine nach Mastersizer bestimmte Teilchengrößenverteilung von

D10: 78,5 µm

D50: 178,4 µm

D90: 288,8 µm,

5 sowie eine aus REM-Aufnahmen ermittelte
Primärteilchengröße von etwa 550 nm.

b) Herstellung von Nb-Anoden:

10 Aus dem Pulver wurden in entsprechenden Matrizen unter Einbringung eines Tantal-drahtes bei einer Preßdichte von 2,9 g/cm³ Anoden hergestellt und bei einer Temperatur von 1125°C für 20 Minuten gesintert.

Tabelle 1:

Bsp.N r.	Formierelektrolytlösung	Kondensator- eigenschaften					
		Ta Gew.-% %	C ₂ O ₄ ²⁻ Gew.-% %	Leitfä- higkeit mS/cm	Ta- Gehalt ppm	CV/g μFV/g	Ir/CV nA/μFV
1	0,1 % H ₃ PO ₄	-	-	2,53	n.b.	80 K	0,23
2	0,25 % H ₃ PO ₄	-	-	4,58	n.b.	87 K	0,44
3	Oxalsäure in H ₂ O	-	0,10	2,86	n.b.	92 K	0,75
4	Oxalsäure in H ₂ O	-	0,20	5,53	n.b.	97 K	0,83
5	Ta-Oxalat in H ₂ O	0,05	0,05	1,44	n.b.	87 K	0,26
6	Ta-Oxalat in H ₂ O	0,1	0,07	1,77	13500	89 K	0,5
7	Ta-Oxalat in 0,1 % H ₃ PO ₄	0,1	0,07	3,83	6700	90 K	0,25
8	Ta-Oxalat in H ₂ O	0,3	0,21	4,86	9800	103 K	0,51
9	Ta-Oxalat in H ₂ O	0,4	0,29	6,36	3400	88 K	0,64
10	Ta-Oxalat in H ₂ O	0,4	0,34	7,43	2800	94 K	0,48
11	Ta-Oxalat in H ₂ O	0,5	0,35	7,8	2700	108 K	0,43
12	Ta-Oxalat in H ₂ O	0,4	0,39	8,5	3100	92 K	0,57
13	Ta-Oxalat in H ₂ O	0,75	0,51	10,22	4600	115 K	0,30
14	Ta-Oxalat in H ₂ O	0,75	0,53	11,41	3300	123 K	0,48
15	Ta-Oxalat in H ₂ O	1,25	0,84	16,63	5300	111 K	0,49
16	Ta-Oxalat in H ₂ O	1	1	22,8	4800	141 K	1,35

c) Anodisierung

5

Zur Herstellung der isolierenden Oxidschicht auf den gesinterten Anoden wurden diese in eine Elektrolytlösung eingetaucht, und unter Begrenzung des Stromes auf 100mA/g Anodengewicht bis zu einer Spannung von 40 V bei einer Temperatur von 80°C anodisiert. Nach Erreichen der Spannung von 40V wurde noch 2 Stunden bei dieser Spannung gehalten, wobei die Stromstärke gegen Null abfiel.

10

Die Elektrolytlösung hatte die in Tabelle 1 angegebene Zusammensetzung und die ebenfalls angegebene spezifische Leitfähigkeit.

d) Messung der elektrischen Eigenschaften

Die spezifische Kapazität wurde in bekannter Weise bei einer Wechselspannung von
5 **120** Hz bei einer Wechselspannungsamplitude von 2.0 V mit einer positiven
Gleichspannungsvorspannung (BIAS) von 1.5 V gemessen. Der Leckstrom wurde
durch Strommessung bei einer Gleichspannung von 28 V bestimmt. Die
Messergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

10

Patentansprüche

1. Anode mit Sperrsicht auf Basis Niob, bestehend aus einem Niob-Metallkern, einer leitenden Niob-Suboxidschicht und einer dielektrischen Sperrsicht aus Niobpentoxid.
5
2. Anode nach Anspruch 1 mit einem Tantalgehalt in der dielektrischen Sperrsicht von 1500 bis 12000 ppm bezogen auf die Anode.
- 10 3. Anode nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei die Dicke der Suboxid-
schicht mindestens 50 nm beträgt.
- 15 4. Verfahren zur Herstellung von Anoden für Kondensatoren durch Versintern
von Niobmetallpulvern und elektrolytische Erzeugung einer dielektrischen
Sperrsicht auf der Oberfläche des Sinterkörpers, dadurch gekennzeichnet,
dass der Elektrolyt für die Erzeugung der Sperrsicht eine wässrige Lösung
enthaltend ein Anion einer organischen Säure enthält.
- 20 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Elektrolyt eine
Tantaloxalatlösung eingesetzt wird.
- 25 6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektro-
lyt eine Leitfähigkeit von 0,15 bis 25 mS/cm aufweist.
7. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Leitfähigkeit
des Elektrolyten mindestens 5 mS/cm beträgt.
- 30 8. Kondensator enthaltend eine Anode nach einem der Ansprüche 1 bis 7.